

⑩



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

⑪ Publication number:

⑪ Numéro de publication:

0 4 2 3 2 9 4

Internationale Anmeldung veröffentlicht durch die
Weltorganisation für geistiges Eigentum unter der Nummer:

WO 90/12317 (art.158 des EPÜ).

International application published by the World
Intellectual Property Organisation under number:

WO 90/12317 (art.158 of the EPC).

Demande internationale publiée par l'Organisation
Mondiale de la Propriété Intellectuelle sous le numéro:

WO 90/12317 (art.158 de la CBE).

PCT ORGANIZACION MUNDIAL DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL
Oficina Internacional
**SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACION
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)**



(51) Clasificación Internacional de Patentes⁵ : G01N 31/10, B01J 35/00	A1	(11) Número de publicación internacional: WO 90/12317 (43) Fecha de publicación internacional: 18 de octubre de 1990 (18.10.90)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> (21) Solicitud internacional: PCT/ES90/00012 (22) Fecha de presentación internacional: 10 de abril de 1990 (10.04.90) (30) Datos relativos a la prioridad: P 8901303 13 de abril de 1989 ES (13.04.89) (71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTIFICAS [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). (72) Inventores; e (75) Inventores/solicitantes (sólo US) : CORMA, Avelino [ES/ES]; MELO, Francisco [ES/ES]; PRIETO, José [ES/ES]; Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano, 119, E-28006 Madrid (ES). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> (74) Mandatario: OJEDA, Pedro; Consejo Superior Investigaciones Científicas, Serrano, 113, E-28006 Madrid (ES). (81) Estados designados: AT (Patente europea), BE (Patente europea), CA, CH (Patente europea), DE (Patente europea), DK (Patente europea), ES (Patente europea), FR (Patente europea), GB (Patente europea), IT (Patente europea), LU (Patente europea), NL (Patente europea), SE (Patente europea), US. Publicada <i>Con informe de búsqueda internacional.</i> <i>Antes de la expiración del plazo previsto para la modificación de las reivindicaciones, será publicada nuevamente si se reciben tales modificaciones.</i> </td> </tr> </table>			(21) Solicitud internacional: PCT/ES90/00012 (22) Fecha de presentación internacional: 10 de abril de 1990 (10.04.90) (30) Datos relativos a la prioridad: P 8901303 13 de abril de 1989 ES (13.04.89) (71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTIFICAS [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). (72) Inventores; e (75) Inventores/solicitantes (sólo US) : CORMA, Avelino [ES/ES]; MELO, Francisco [ES/ES]; PRIETO, José [ES/ES]; Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano, 119, E-28006 Madrid (ES).	(74) Mandatario: OJEDA, Pedro; Consejo Superior Investigaciones Científicas, Serrano, 113, E-28006 Madrid (ES). (81) Estados designados: AT (Patente europea), BE (Patente europea), CA, CH (Patente europea), DE (Patente europea), DK (Patente europea), ES (Patente europea), FR (Patente europea), GB (Patente europea), IT (Patente europea), LU (Patente europea), NL (Patente europea), SE (Patente europea), US. Publicada <i>Con informe de búsqueda internacional.</i> <i>Antes de la expiración del plazo previsto para la modificación de las reivindicaciones, será publicada nuevamente si se reciben tales modificaciones.</i>
(21) Solicitud internacional: PCT/ES90/00012 (22) Fecha de presentación internacional: 10 de abril de 1990 (10.04.90) (30) Datos relativos a la prioridad: P 8901303 13 de abril de 1989 ES (13.04.89) (71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTIFICAS [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). (72) Inventores; e (75) Inventores/solicitantes (sólo US) : CORMA, Avelino [ES/ES]; MELO, Francisco [ES/ES]; PRIETO, José [ES/ES]; Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano, 119, E-28006 Madrid (ES).	(74) Mandatario: OJEDA, Pedro; Consejo Superior Investigaciones Científicas, Serrano, 113, E-28006 Madrid (ES). (81) Estados designados: AT (Patente europea), BE (Patente europea), CA, CH (Patente europea), DE (Patente europea), DK (Patente europea), ES (Patente europea), FR (Patente europea), GB (Patente europea), IT (Patente europea), LU (Patente europea), NL (Patente europea), SE (Patente europea), US. Publicada <i>Con informe de búsqueda internacional.</i> <i>Antes de la expiración del plazo previsto para la modificación de las reivindicaciones, será publicada nuevamente si se reciben tales modificaciones.</i>			

(54) Title: COMPUTERIZED UNIT FOR THE STUDY AND EVALUATION OF FCC CATALYSTS

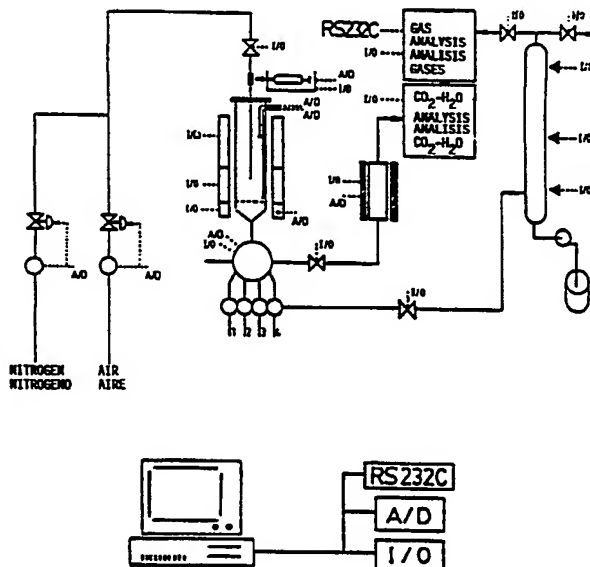
(54) Título: UNIDAD COMPUTERIZADA PARA ESTUDIO Y EVALUACION DE CATALIZADORES DE FCC

(57) Abstract

The present invention relates to a computerized unit of the MAT type for the study and evaluation of FCC catalysts. This unit is specially designed for carrying out uninterrupted series of experiments and analysis of products in the absence of an operator, within a wide range of experimental conditions.

(57) Resumen

La presente invención se refiere a una unidad computerizada, tipo MAT, para estudio y evaluación de catalizadores de FCC. Esta unidad está especialmente configurada para la realización de series ininterrumpidas de experimentos y análisis de productos en ausencia de operador, en un amplio rango de condiciones experimentales.



DESIGNACIONES DE "DE"

Hasta nuevo aviso, toda designación de "DE" en cualquier solicitud internacional cuya fecha de presentación internacional sea anterior a 3 de octubre de 1990 surtirá efecto en el territorio de la República Federal de Alemania, con excepción del territorio de la antigua República Democrática Alemana.

UNICAMENTE PARA INFORMACION

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

AT	Austria	ES	España	MG	Madagascar
AU	Australia	FI	Finlandia	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Francia	MR	Mauritania
BE	Bélgica	GA	Gabón	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Reino Unido	NL	Países Bajos
BG	Bulgaria	HU	Hungría	NO	Noruega
BJ	Benín	IT	Italia	RO	Rumania
BR	Brasil	JP	Japón	SD	Sudán
CA	Canadá	KP	República Popular Democrática de Corea	SE	Suecia
CF	República Centroafricana	KR	República de Corea	SN	Senegal
CG	Congo	LJ	Liechtenstein	SU	Unión Soviética
CH	Suiza	LK	Sri Lanka	TD	Chad
CM	Camerún	LJ	Luxemburgo	TG	Togo
DE	Alemania, República Federal de	MC	Mónaco	US	Estados Unidos de América
DK	Dinamarca				

MEMORIA DESCRIPTIVA

UNIDAD COMPUTERIZADA PARA ESTUDIO Y EVALUACION DE
CATALIZADORES DE FCC

ANTECEDENTES

Desde la introducción del proceso FCC en los años
cuarenta, se vió la necesidad de realizar tests de
los catalizadores antes de ser introducidos en la
planta comercial, con el fin de seleccionar el más
adecuado. Las características que debe cumplir un
test de catalizadores de FCC son: Sencillez,
reproducibilidad y buena correlación con los
resultados reales. Es por esto, que los
investigadores de la Mobil Oil propusieron el test
(P.B. Weisz y J.N. Miele, J. Catal., 4, 527, 1965).
En este test se compara la velocidad de craqueo de n-
hexano sobre un catalizador determinado con la
velocidad de craqueo sobre un catalizador referencia
de sílice-alúmina.

Con la aparición de los catalizadores zeolíticos,
este método se encontró poco adecuado para comparar
la actividad de catalizadores comerciales. Varios
tests se aplicaron a los nuevos catalizadores,

5 siempre basados en la necesidad de utilizar cortos
tiempos de reacción y pequeñas cantidades de
catalizador (J. Alexander, Proc. API 27, III, 51,
1947). Así se llegó al desarrollo del test de
microactividad ("Microactivity test for cracking",
MAT), en el que se alimentaba 1 ml. de gasoil con
10 velocidades espaciales entre 0.2 y 5 minutos (F.G.
Ciapetta y D.S. Henderson, Oil Gas J., 16 Octubre,
88, 1967). Este test se modificó posteriormente
reduciendo el tiempo de alimentación (A. Montgomery y
W.S. Letzsch, Oil Gas J., 22 Noviembre, 60, 1971).
Otra versión del test de microactividad (N.Y. Chen y
15 S.J. Lucki, Ind. Eng. Chem. P.D.D., 10, 71, 1971)
alimenta desde 0.1 ml. y permite realizar de forma
manual ciclos de reacción-regeneración "in situ".

20 Dado el interés y la importancia económica del
tema, la comisión ASTM, desarrolló una unidad MAT
según norma ASTM-D3907. En esta norma se especifican
tanto las condiciones experimentales del test de
microactividad como las características de diseño del
reactor, horno, alimentador y recogemuestras. En
25 líneas generales, se puede decir que todos los

laboratorios de fabricación y test de catalizadores, construyen las unidades ajustándose a la norma ASTM-D3907 en lo que a diseño de la unidad se refiere, aunque con adaptaciones propias de las condiciones de operación (R.J. Campagna y col., Oil Gas. J., 24 de Marzo, 88, 1986).

En todos los sistemas descritos, los experimentos se llevan a cabo de forma manual o automática, pero requiriendo en este segundo caso la asistencia del operador para llevar a cabo un segundo experimento (N.Y. Chen y col., Ind. Eng. Chem., P.R.D., 16, 242, 1977). Es decir, en nuestro conocimiento no existen unidades del tipo MAT descritas, que permitan llevar a cabo de forma secuencial y previamente programada varios experimentos en distintas condiciones de operación: temperatura, tiempo de reacción y de regeneración, relación catalizador/alimentación y presión parcial de alimentación.

El objetivo de la presente invención es una unidad catalítica tipo MAT para el estudio de la actividad y selectividad de catalizadores de craqueo catalítico totalmente computerizado, que permite llevar a cabo series prediseñadas de experimentos e incluyendo el análisis de los productos de reacción.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

La unidad catalítica objeto de la presente
patente, permite realizar series continuas de
experimentos cíclicos (purga-reacción-purga-
regeneración) incluidos los análisis de gases de
reacción, carbón total, relación H/C en el
catalizador y recogida de líquidos de reacción, de
forma automática y sin asistencia del operador.
Además esta unidad catalítica permite operar en un
amplio rango de condiciones experimentales, con
pequeñas cantidades de alimentación y cortos tiempos
de reacción manteniendo balances de materia
superiores al 95%.

La unidad consta de un reactor que puede ser de
vidrio, cuarzo, acero, material cerámico y en general
de cualquier material que permita trabajar a una
temperatura superior a 400°C. De entre los diversos
materiales se prefiere acero. Las dimensiones y
características del reactor serán similares a las
descritas por la norma ASTM-D3907. La alimentación se
realiza por medio de una bomba de alimentación
continua que es regulada y controlada por una unidad
central de control. Una jeringa situada en la

bomba, y que puede estar calefactada, permite la introducción de la alimentación al reactor. La introducción de la alimentación al reactor se lleva a cabo por un sistema de inyección del tipo "on column" y que consta de un percutor con una aguja, o cualquier otro dispositivo, que entra y sale del reactor de acuerdo con los tiempos señalados por la unidad de control. Este sistema de inyección permite alimentar con gran precisión cantidades tan pequeñas como 0.1 ml. Opcionalmente se puede emplear para el sistema de inyección, una válvula de 3 vías con un volumen muerto pequeño acoplado a la bomba de alimentación y controlado por la unidad de control. Las cantidades alimenta- das en cada experimento pueden variarse entre 0.1 y 50.0 ml, aunque preferentemente se utilizan cantidades entre 0.2 y 3.0 ml.

La alimentación se evapora en la parte superior del reactor al pasar a través de un cilindro de acero inoxidable, cuarzo ó cerámica de 0.1-2.5 cm. de diámetro y preferentemente entre 0.5 y 2 cm., que está perforado en su centro para dejar pasar la alimentación, siendo el hueco cilíndrico central de 0.5-

2.0 mm. de diámetro. Varios termopares situados a lo largo del reactor miden y controlan la temperatura del mismo, y en especial en la zona en que se encuentra el lecho catalítico. El reactor es calentado eléctricamente por varias unidades según características similares a las descritas por la norma ASTM-D3907.

Después del reactor, los productos de la reacción líquidos y gases pasan a través de una válvula de 3 ó más vías con un volumen muerto inferior a 0.01 ml. que está controlado por un posicionador analógico ó digital regido por la unidad de control. Esta válvula permite la recepción de los productos líquidos de los diferentes experimentos programados en distintos recogemuestras y los gases de reacción al sistema de análisis. Así mismo, esta válvula comunica el reactor con la atmósfera o con la línea que conduce los gases de regeneración al sistema de análisis. Así por ejemplo, una válvula de 8 vías permite la recogida de muestras líquidas de 6 ó 7 experimentos. Opcionalmente, esta válvula puede tomar muestras de un mismo experimento a intervalos distintos de tiempo de reacción.

5 El sistema de recogemuestras de los productos
líquidos, consiste en tubos similares a los descritos
por la norma ASTM-D3907 que se encuentran dentro de
un sistema isoterma controlado por la unidad de
control ó con control independiente, y que permite
mantener los recogemuestras a una temperatura
comprendida entre -5 y 50°C durante las etapas del
10 ciclo: purga-reacción-purga-regeneración.

Los gases de reacción se recogen en un recipiente
por desplazamiento de agua ó por cualquier otro
método y en el que el volumen está controlado
mediante sensores de cualquier tipo como por ejemplo:
15 ópticos, capacitivos, inductivos, etc. Opcionalmente
este volumen puede no ser controlado.

La pérdida de carga del lecho catalítico es
medida por observación directa con un manómetro o
preferentemente, desde la unidad de control en
función de la lectura de un transductor de presión.
20

El análisis de los gases de reacción se realiza
automáticamente por desplazamiento desde el
recipiente, y es controlado por la unidad de control
mediante la inyección de los mismos en un
25 cromatógrafo de gases ó cualquier otro sistema de

análisis. El sistema permite también el análisis de varias muestras de un mismo experimento, calculando la proporción y la cantidad total de los productos gaseosos.

Una vez alcanzado el tiempo de reacción, la alimentación es cortada instantáneamente al detener la corriente de la bomba de alimentación y accionar el percutor de tal forma que la aguja sale del reactor o es cortada la comunicación de la válvula con el reactor. Al mismo tiempo, un caudal preprogramado de gas inerte es introducido y regulado. El tiempo de purga con gas inerte está comprendido entre 10 y 60 minutos y preferentemente entre 10 y 20 minutos. La temperatura a la que se realiza la purga puede ser igual a la temperatura de reacción o ser otra distinta previamente programada.

Finalizado el periodo de purga, el flujo de gas inerte es cortado automáticamente. Al mismo tiempo, un flujo de aire o de cualquier otro gas oxidante es admitido al reactor con un caudal previamente programado. La regeneración del catalizador se realiza a una temperatura comprendida entre 400 y 800 C, preferentemente entre 550 y 700 C, dicha

temperatura se alcanza de forma automática y
siguiendo una velocidad de calentamiento
5 preprogramada. La regeneración se puede llevar a
cabo con aire, oxígeno o una mezcla de éstos con
vapor de agua.

Durante la etapa de regeneración, los gases de
combustión pasan por un horno con un catalizador que
10 permite la oxidación completa de CO a CO₂. El CO₂ y
el H₂O de los gases de combustión se analizan por una
técnica como por ejemplo infrarrojos, cromatografía
de gases, etc. Se prefiere la cromatografía de gases
ya que permite analizar simultáneamente el CO₂ y el
15 H₂O. De esta forma es posible obtener la relación
H/C del coque del catalizador.

La información que se obtiene tanto del análisis
de los gases de reacción como del análisis de los
gases de combustión es enviada vía puerta RS232 ó por
20 cualquier otro medio a la unidad central de control,
que junto con los datos introducidos y que definen
las condiciones y resultados del experimento permiten
la creación de una base de datos apta para su
utilización con diversos programas de cálculo y de
25 presentación de resultados.

Una vez finalizado el tiempo de regeneración programado, se fija automáticamente la temperatura de reacción del siguiente experimento, se cierra la admisión de gas oxidante y gas inerte es admitido al reactor.

Siguiendo este ciclo secuencial se pueden realizar entre 2 y 20 experimentos seguidos y sin requerir ninguna manipulación del operador. Este sistema está especialmente diseñado para llevar a cabo, con una carga de catalizador, experimentos en condiciones distintas de reacción. Así, para tiempos de reacción comprendidos entre 10 y 300 segundos y preferentemente entre 15 y 75 segundos, relación catalizador/alimentación entre 0.1 y 40.0 g/g y preferentemente entre 1 y 20 g/g, temperatura de reacción entre 400 y 700°C y preferentemente entre 480 y 650°C. Además, se puede modificar la presión parcial de la alimentación introduciendo al mismo tiempo un caudal de gas inerte, de esta forma se puede variar la presión parcial de alimentación entre 0.1 y 1 atmósfera y preferentemente entre 0.3 y 1 atmósfera.

25

REIVINDICACIONES

5

1.) Una unidad catalítica computerizada para el estudio y evaluación de catalizadores, especialmente configurada para la realización de series de experimentos cíclicos de forma continua y sin asistencia del operador.

10

2.) Una unidad catalítica según la reivindicación anterior que cumple o no la norma ASTM-D3907, en cuanto a forma y dimensiones del reactor, recogemuestras, inyección de alimentación y sistema de calentamiento.

15

3.) Una unidad catalítica según las reivindicaciones anteriores, que permite el análisis de los gases de reacción, carbón total y relación H/C en el catalizador de forma automática y sin asistencia del operador.

20

4.) Una unidad catalítica según las reivindicaciones anteriores que permite operar en los intervalos de condiciones experimentales siguientes: Alimentación, 0.1-50.0 ml; temperatura de reacción, 400-700°C, temperatura de regeneración, 400-800°C,

25

temperatura de recogida de productos líquidos, -50
- 50°C; tiempo de reacción, 10-300 seg; relación
5 catalizador/alimentación, 0.1-40.0 g/g; presión
parcial de alimentación, 0.1-1.0 atm.

5.) Una unidad catalítica según las
reivindicaciones anteriores, cuya alimentación al
reactor se lleva a cabo por un sistema de inyección
10 del tipo "on column" mediante una bomba de
alimentación continua y un percutor con una aguja o
cualquier otro dispositivo que entra al reactor al
comienzo del tiempo de reacción y sale del reactor al
finalizar dicho tiempo, permitiendo así alimentar con
15 una precisión, en cuanto al flujo de alimentación y a
la cantidad alimentada, superior al 97%.

6.) Una unidad catalítica según las
reivindicaciones anteriores, en el que la
alimentación al reactor se realiza mediante una
20 válvula de 3 vías con un volumen muerto inferior a
0.01 ml. controlada por la unidad central de control.

7.) Una unidad catalítica según las
reivindicaciones anteriores, que realiza la recogida
de los productos de reacción mediante una válvula de
25

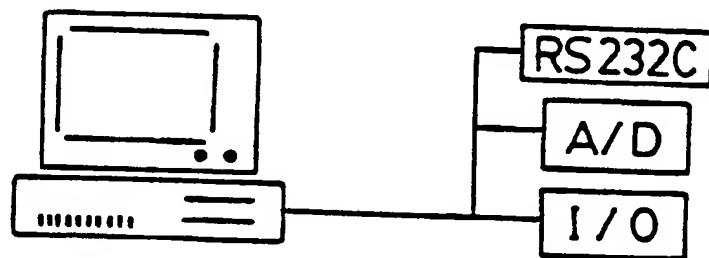
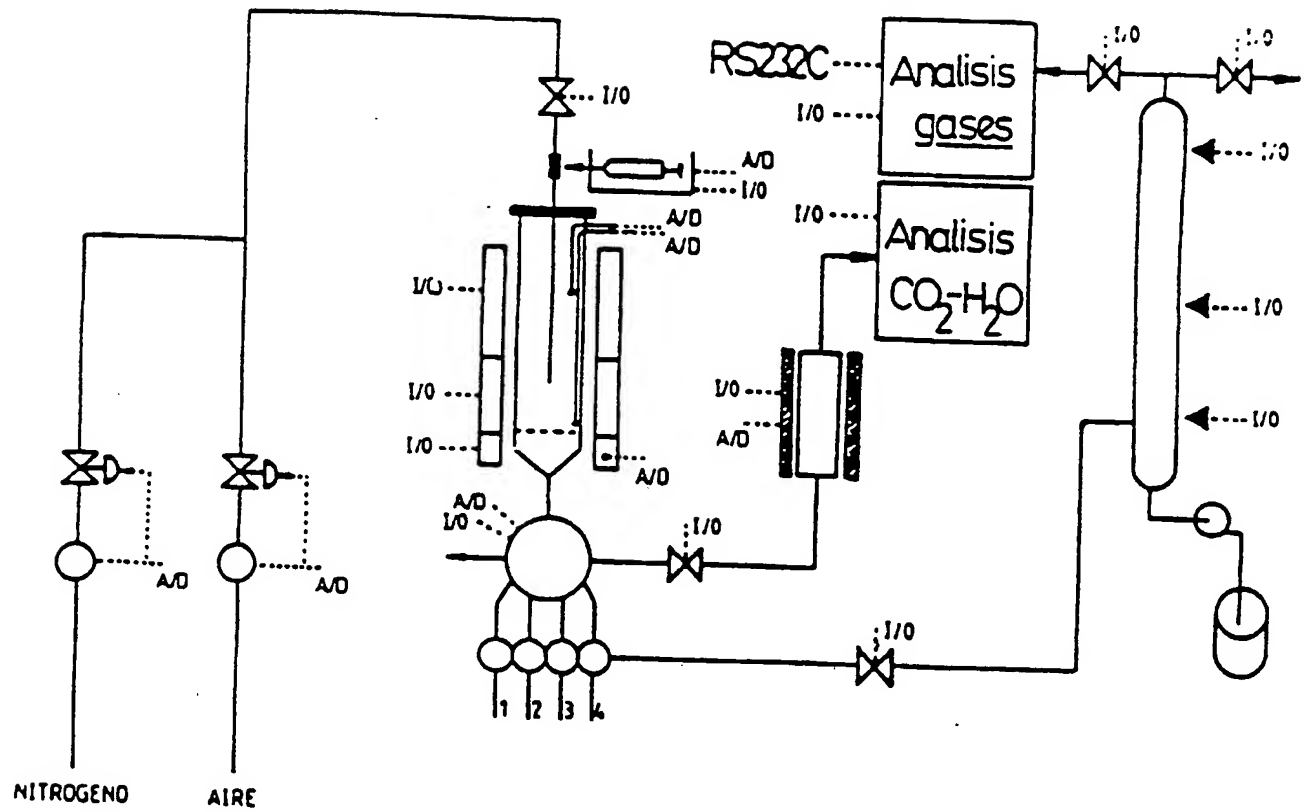
3 ó más vías, con un volumen muerto inferior a 0.01 ml., permitiendo de forma controlada la recepción de los productos líquidos de los diferentes experimentos en recogemuestras distintos, el envío de los productos gaseosos a la línea de análisis de los gases de reacción y el envío de los gases de combustión a la línea de análisis de los mismos.

8.) Una unidad catalítica según las reivindicaciones anteriores, que permite la recogida de forma fraccionada de los productos de reacción dentro de un mismo experimento.

9.) Una unidad catalítica según las reivindicaciones anteriores, que incluye una unidad central de control que controla automáticamente y de forma programada el sistema, en función de las condiciones experimentales preprogramadas.

10.) Una unidad catalítica según las reivindicaciones anteriores, que permite por parte de la unidad central la recogida automática de los resultados de análisis de los gases de reacción y de regeneración, creando al mismo tiempo una base de datos apta para su uso por diversos programas de cálculo y de presentación de resultados.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/ES 90/00012

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) * According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ G01N 31/10, B01J 35/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched 7		
Classification System :	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵ B01J, G01N		
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	US, A, 4099923 (E. C. MILBERGER) 11 July 1978 see abstract; figure 1; column 1, line 56 - column 2, line 41; column 5, lines 52-68; column 7, lines 1-46; column 7, line 65 - column 8, line 10	1,6,9,10
--		
Y	Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., vol. 10, No. 1, 1971, N.Y. Chen et al.: "A microcatalytic system for gas oil cracking", pages 71-74 see page 71, column 1, lines 19-22, 29-36; page 71, column 2, lines 1-10; page 71, column 2, line 27 - page 73, column 1, line 18; page 74 column 1, lines 20-50; page 74, column 2, lines 7-11 (cited in the application)	1-10
--		
Y	Revue de Physique Appliquée, vol. 11, September 1976, M. Forissier et al.: "Automatisation des mesures cinétiques en dynamique dans le cas de la réaction catalytique gaz-solide d'oxydation ménagée du propène", pages 639-646 see page 640, paragraph 3; page 641, paragraph 4; page 646, column 2, lines 16-29; figures 1,2	1-10
--		
./.		
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu- ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search 20 July 1990 (20.07.90)		Date of Mailing of this International Search Report 17 August 1990 (17.08.90)
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE		Signature of Authorized Officer

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
A	EP, A, 0206905 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 30 December 1986 see figures 1-3; page 4, line 14 - page 6, line 16; page 6, line 25 - page 7, line 35; page 9, lines 3-6; page 10, lines 16-31; page 12, lines 22-31; page 13, line 24 - page 14, line 14	1-10
A	FR, A, 1464867 (CENTR. NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 6 January 1967 see page 1, column 2, line 31 - page 2, column 1, line 18	5
A	FR, A, 2541594 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 31 August 1984 see abstract; figure 4; page 9, lines 4-13	1
A	1987 Annual Book of ASTM Standards, vol. 05-03, 1987, ASTM D 3907-86, ASTM, (Philadelphia, US), "Standard method for testing fluid cracking catalysts by microactivity test", pages 661-668 (cited in the application)	
X	Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., vol. 16, No. 3, 1977, N.Y. Chen et al.: "An automated micro-catalytic system for gas oil cracking", pages 242-243 (cited in the application)	1

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

ES 9000012

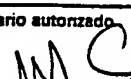
SA 36426

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 10/08/90
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4099923	11-07-78	None	
EP-A- 0206905	30-12-86	FR-A,B 2583519	19-12-86
FR-A- 1464867		None	
FR-A- 2541594	31-08-84	None	

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional N° PCT/ES 90/00012⁻²⁻

I. CLASIFICACION DE LA INVENCIÓN (caso de ser aplicables varios símbolos de clasificación, indicarlos todos) ⁶ Según la clasificación internacional de patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP IPC ⁵ : G 01 N 31/10, B 01 J 35/00		
II. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BUSQUEDA Documentación mínima consultada ⁷		
Sistema de clasificación	Símbolos de clasificación	
IPC ⁵	B 01 J, G 01 N	
Otra documentación consultada además de la documentación mínima en la medida en que tales documentos forman parte de los sectores comprendidos por la búsqueda ⁸		
III. DOCUMENTOS CONSIDERADOS PERTINENTES⁹		
Categoría [*]	Identificación de los documentos citados, ¹¹ con indicación, en caso necesario, de los pasajes pertinentes ¹²	N° de las reivindicaciones a las que se refieran ¹³
X	US, A, 4099923 (E.C. MILBERGER) 11 Julio 1978 ver resumen; figura 1; columna 1, línea 56 - columna 2, línea 41; columna 5, líneas 52-68; columna 7, líneas 1-46; columna 7, línea 65 - columna 8, línea 10 --	1,6,9,10
Y	Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., volumen 10, num. 1, 1971, N.Y. Chen et al.: "A microcatalytic system for gas oil cracking", páginas 71-74 ver página 71, columna 1, líneas 19-22, 29-36; página 71, columna 2, líneas 1-10; página 71, columna 2, línea 27 - página 73, columna 1, línea 18; página 74, columna 1, líneas 20-50; página 74, columna 2, líneas 7-11 citados en la solicitud --	1-10
[*] Categorías especiales de documentos citados: ¹⁰ "A" documento que define el estado general de la técnica, no considerado como particularmente pertinente "E" documento anterior, publicado ya sea en la fecha de presentación internacional o con posterioridad a la misma "L" documento que pueda plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada) "O" documento que se refiere a una divulgación oral, a un empleo, a una exposición o a cualquier otro tipo de medio "P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional, pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada "T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de prioridad y que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita para comprender el principio o la teoría que constituye la base de la invención "X" documento particularmente pertinente: la invención reivindicada no puede considerarse como nueva ni que implique una actividad inventiva "Y" documento particularmente pertinente: la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia. "&" documento que forma parte de la misma familia de patentes		
IV. CERTIFICACION		
Fecha en la que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional 20 Julio 1990	Fecha de expedición del presente informe de búsqueda internacional 17.08.90	
Administración encargada de la búsqueda internacional OFICINA EUROPEA DE PATENTES	Firma del funcionario autorizado  M. SOTELO	

III. DOCUMENTOS CONSIDERADOS PERTINENTES (CONTINUACION DE LOS DATOS INDICADOS EN LA SEGUNDA HOJA)		
Categoría	Identificación de los documentos citados, con indicación, en caso necesario, de los pasajes pertinentes	Nº de las reivindicaciones a las que se refieran
Y	<p>Revue de Physique Appliquée, volumen 11, Septiembre 1976, M. Forissier et al.: "Automatisation des mesures cinétiques en dynamique dans le cas de la réaction catalytique gaz-solide d'oxydation ménagée du propène", páginas 639-646 ver página 640, párrafo 3; página 641, párrafo 4; página 646, columna 2, líneas 16-29; figuras 1,2</p> <p>--</p>	1-10
A	<p>EP, A, 0206905 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 30 Diciembre 1986 ver figuras 1-3; página 4, línea 14 - página 6, línea 16; página 6, línea 25 - página 7, línea 35; página 9, líneas 3-6; página 10, líneas 16-31; página 12, líneas 22-31; página 13, línea 24 - página 14, línea 14</p> <p>--</p>	1-10
A	<p>FR, A, 1464867 (CENTR. NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 6 Enero 1967 ver página 1, columna 2, línea 31 - página 2, columna 1, línea 18</p> <p>--</p>	5
A	<p>FR, A, 2541594 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 31 Agosto 1984 ver resumen; figura 4; página 9, líneas 4-13</p> <p>--</p>	1
A	<p>1987 Annual Book of ASTM Standards, volumen 05-03, 1987, ASTM D 3907-86, ASTM, (Philadelphia, US), "Standard method for testing fluid cracking catalysts by microactivity test", páginas 661-668 citados en la solicitud</p> <p>--</p>	
X	<p>Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., volumen 16, num. 3, 1977, N.Y. Chen et al.: "An automated micro-catalytic system for gas oil cracking", páginas 242-243 citados en la solicitud</p> <p>-----</p>	1.

ANEXO AL INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL RELATIVO A ES 9000012
LA SOLICITUD INTERNACIONAL DE PATENTE N° SA 36426

Este anexo enumera los miembros de familias de patentes relativos a los documentos de patentes citados en el informe de búsqueda internacional mencionado.
 Los miembros aparecen tal como están contenidos en el archivo EDP de la Oficina Europea de Patentes al
 La Oficina Europea de Patentes está exenta de responsabilidad por estos datos, que se facilitan a fines de información solamente.

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Membrio(s) de familia de patentes	Fecha de publicación
US-A- 4099923	11-07-78		
EP-A- 0206905	30-12-86	FR-A, B 2583519	19-12-86
FR-A- 1464867			
FR-A- 2541594	31-08-84		

Para mayor información sobre este Anexo: véase el Diario Oficial de la Oficina Europea de Patentes, N° 12/82